

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 août 2001 (09.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/57012 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07D 301/12, 303/04

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; Rue de Rans-
beek 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP01/00976

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international :
30 janvier 2001 (30.01.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00200344.0 2 février 2000 (02.02.2000) EP

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du
Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : STRE-
BELLE, Michel [BE/BE]; Rue Sombre 84, B-1150
Bruxelles (BE). CATINAT, Jean-Pierre [BE/BE]; Rue de
la Résistance 93, B-7131 Waudrez (BE).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN OXIRANE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN OXIRANNE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an oxirane by reacting an olefin with hydrogen peroxide in the presence of a catalyst and an organic diluent, whereby the hydrogen peroxide is an aqueous hydrogen peroxide solution obtained by extracting substantially pure water from the mixture derived for the oxidation of at least an alkylanthrahydroquinone, without subsequent washing and/or purifying treatment.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur et d'un diluant organique, selon lequel le peroxyde d'hydrogène est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène obtenue par extraction avec de l'eau substantiellement pure du mélange issu de l'oxydation d'au moins une alkylanthrahydroquinone, sans traitement ultérieur de lavage et/ou de purification.

WO 01/57012 A1

Procédé de fabrication d'un oxiranne

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur et d'un diluant. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de
5 1,2-époxypropane (ou oxyde de propylène) par réaction entre le propylène et le peroxyde d'hydrogène.

Il est connu de fabriquer de l'oxyde de propylène par époxydation de propylène au moyen de peroxyde d'hydrogène et en présence d'un catalyseur de type TS-1, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP 0 230 949.

10 Le peroxyde d'hydrogène utilisé est en général fortement épuré en impuretés organiques. Ainsi, les solutions brutes de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) provenant de l'extraction d'un mélange issu de l'oxydation d'au moins une alkylanthrahydroquinone, subissent généralement une ou plusieurs étapes de lavage, extraction et/ou distillation avant d'être commercialisées et/ou utilisées
15 dans des procédés de synthèse. Ceci est en particulier le cas pour les solutions d' H_2O_2 utilisées pour la fabrication des oxirannes.

La demande de brevet EP 549013 concerne un procédé intégré d'oxydation de substrats organiques et de production d' H_2O_2 par un procédé aux alkylanthraquinones (AO), qui utilise comme solvant d'extraction de l' H_2O_2 de
20 la navette quinonique, le mélange eau/alcool utilisé lors de l'oxydation du substrat organique. La demanderesse a constaté que ce procédé présente plusieurs inconvénients :

- le manque de souplesse du procédé global suite à la dépendance de chaque étape de la synthèse (AO et oxydation) vis à vis de l'autre ;
- 25 – la limitation de la teneur en alcool des mélanges eau/alcool imposée par les conditions d'extraction, qui pénalise le taux de conversion de l' H_2O_2 lors de la réaction d'époxydation;
- les difficultés de séparation de phases lors de l'extraction avec un mélange eau/alcool ;
- 30 – le passage de quantités importantes de méthanol dans la navette des quinones d'où, compte tenu du faible point éclair du méthanol, un risque d'explosion non négligeable en phase vapeur lors de l'étape d'oxydation à la synthèse de l' H_2O_2 ;

- 2 -

- une quantité importante de quinones extraite dans le mélange eau/alcool, ce qui pénalise la rentabilité d'une installation industrielle; et
- la pollution de la navette quinonique par des sous-produits de la réaction d'oxydation.

5 Par ailleurs, le propylène mis en oeuvre dans les réactions d'époxydation connues est en général d'une pureté relativement élevée, notamment pour éviter les réactions parasites d'oxydation des impuretés et ce principalement pour des raisons de rendement et de sécurité. En effet, le propane est la principale impureté du propylène et il est rapporté dans le brevet BE 1001884 que le
10 peroxyde d'hydrogène peut, en présence de TS-1, oxyder un alcane.

En outre, dans le cas du propane, le produit d'oxydation qui en résulte est l'isopropanol. Ayant connaissance du brevet BE 1001884, l'homme de métier en aurait déduit que dans un procédé continu de production d'oxyde de propylène avec recyclage du diluant organique de réaction (généralement, du méthanol),
15 et/ou dans un procédé continu ou discontinu utilisant une source de propylène riche en propane, l'isopropanol s'accumulerait dans le diluant et finirait par se transformer en acétone, qui est généralement difficile à séparer de ce diluant. En présence de peroxyde d'hydrogène, cet acétone peut former des peroxydes explosifs et en outre insolubles en milieu organique, ce qui augmente encore le
20 danger d'explosion suite à leur précipitation. Ce type de raisonnement est applicable à tout alcane oxydé en présence d'un composé peroxydé et de TS-1 et donc, à toute source d'oléfine (recyclée ou non) riche en alcane(s) qui serait utilisée au cours d'une réaction d'époxydation.

Ainsi, les brevets US 5599955 et 5599956 décrivent l'utilisation d'un
25 propylène substantiellement épuré, c.à.d. avec une pureté d'au moins 90% et de préférence, d'au moins 98%, où l'impureté principale est le propane.

Or, les divers procédés de synthèse du propylène (et des oléfines en général) conduisent en général à une teneur en propane (ou de manière plus générale, en alcane(s)) non négligeable, voire même supérieure à celle du
30 propylène, ce qui implique des procédés de séparation et/ou de purification adéquats. Les brevets US 5599955 et 5599956 susmentionnés illustrent ce problème.

En outre, divers procédés industriels utilisant une oléfine recyclent la fraction non convertie de celle-ci, qui est classiquement enrichie en alcane(s).
35 Ces procédés sont donc également susceptibles de nécessiter une séparation des

- 2 -

- une quantité importante de quinones extraite dans le mélange eau/alcool, ce qui pénalise la rentabilité d'une installation industrielle; et
- la pollution de la navette quinonique par des sous-produits de la réaction d'oxydation.

5 Par ailleurs, le propylène mis en oeuvre dans les réactions d'époxydation connues est en général d'une pureté relativement élevée, notamment pour éviter les réactions parasites d'oxydation des impuretés et ce principalement pour des raisons de rendement et de sécurité. En effet, le propane est la principale impureté du propylène et il est rapporté dans le brevet BE 1001884 que le
10 peroxyde d'hydrogène peut, en présence de TS-1, oxyder un alcane.

En outre, dans le cas du propane, le produit d'oxydation qui en résulte est l'isopropanol. Ayant connaissance du brevet BE 1001884, l'homme de métier en aurait déduit que dans un procédé continu de production d'oxyde de propylène avec recyclage du diluant organique de réaction (généralement, du méthanol),
15 et/ou dans un procédé continu ou discontinu utilisant une source de propylène riche en propane, l'isopropanol s'accumulerait dans le diluant et finirait par se transformer en acétone, qui est généralement difficile à séparer de ce diluant. En présence de peroxyde d'hydrogène, cet acétone peut former des peroxydes explosifs et en outre insolubles en milieu organique, ce qui augmente encore le
20 danger d'explosion suite à leur précipitation. Ce type de raisonnement est applicable à tout alcane oxydé en présence d'un composé peroxydé et de TS-1 et donc, à toute source d'oléfine (recyclée ou non) riche en alcane(s) qui serait utilisée au cours d'une réaction d'époxydation.

Ainsi, les brevets US 5599955 et 5599956 décrivent l'utilisation d'un
25 propylène substantiellement épuré, c.à.d. avec une pureté d'au moins 90% et de préférence, d'au moins 98%, où l'impureté principale est le propane.

Or, les divers procédés de synthèse du propylène (et des oléfines en général) conduisent en général à une teneur en propane (ou de manière plus générale, en alcane(s)) non négligeable, voire même supérieure à celle du
30 propylène, ce qui implique des procédés de séparation et/ou de purification adéquats. Les brevets US 5599955 et 5599956 susmentionnés illustrent ce problème.

En outre, divers procédés industriels utilisant une oléfine recyclent la fraction non convertie de celle-ci, qui est classiquement enrichie en alcane(s).
35 Ces procédés sont donc également susceptibles de nécessiter une séparation des

- 4 -

aliphatique linéaire ou ramifiée comprenant au moins un atome de carbone. Habituellement, ces chaînes alkyles comportent moins de 9 atomes de carbone et, de préférence, moins de 6 atomes de carbone. Des exemples de telles alkylanthraquinones sont la 2-éthylanthraquinone, la 2-isopropyl-anthraquinone, les 2-sec- et 2-tert-butylanthraquinones, les 1,3-, 2,3-, 1,4- et 2,7-diméthylanthraquinones, les 2-iso- et 2-tert-amylanthraquinones et les mélanges de ces quinones.

Par eau substantiellement pure, on entend désigner une eau contenant moins de 3% en poids de diluants organiques, en particulier d'alcool(s), de préférence moins de 0.1%, voire moins de 0.001% de ces diluants. L'eau d'extraction peut toutefois avantageusement contenir des substances inorganiques à raison de 0.001% en poids minimum, de préférence 0.005%, voire 0.01% minimum. La teneur en substances inorganiques ne dépassera toutefois pas 1% en poids, de préférence 0.5%, voire 0.1%. Ces substances inorganiques sont avantageusement des substances ayant un effet régulateur de pH, tels que les acides, et en particulier, les acides forts tels que l'acide nitrique, l'acide phosphorique, ou les sels de tels acides. Ces substances inorganiques peuvent tout aussi avantageusement être des substances ayant un effet stabilisant sur l' H_2O_2 tel que les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, et en particulier, de sodium, tel que le pyrophosphate de sodium. La solution d'extraction peut donc comprendre des cations métalliques (tel que des métaux alcalins ou alcalino-terreux, comme le sodium) et/ou des anions tels que les phosphates, nitrates ... en des teneurs faibles, généralement inférieures à 10 g/l, mais supérieures à 0.01 g/l.

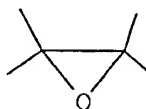
La solution d' H_2O_2 issue de l'extraction, ou solution d' H_2O_2 brute, contient généralement moins de 50% en poids d' H_2O_2 , plus souvent moins de 40% d' H_2O_2 . Elle contient généralement plus de 5% en poids d' H_2O_2 , le plus souvent plus de 10%, en particulier plus de 20%, voire plus de 30%. Elle ne subit aucun traitement ultérieur de lavage et/ou de purification avant sa mise en oeuvre dans la réaction d'époxydation. En conséquence, elle contient des impuretés organiques (produits de dégradation de la navette quinonique) et inorganiques (cations et anions introduits par l'eau d'extraction, ainsi que ceux déjà présents dans le mélange issu de l'oxydation de la ou des alkylanthrahydroquinones). La solution issue de l'extraction peut donc comprendre des impuretés organiques exprimées en COT (concentration en carbone organique total), défini selon la norme ISO 8245, à raison d'au

- 5 -

moins 0.001 g/l, voire au moins 0.01 g/l, ou même au moins 0.1 g/l, mais pas plus de 10 g/l, voire 1 g/l, ou même 0.2 g/l. Elle peut également contenir des cations métalliques (tel que des métaux alcalins ou alcalino-terreux, comme le sodium) et/ou des anions tels que les phosphates, nitrates ... en des teneurs
5 faibles, généralement inférieures ou égales à 10 g/l, mais supérieures ou égales à 0.01 g/l.

Avant son utilisation dans la réaction d'époxydation, la solution d' H_2O_2 brute peut être diluée avec de l'eau ou tout autre solvant ou diluant liquide n'ayant pas d'influence négative sur la réaction d'époxydation. En général, la
10 solution aqueuse utilisée pour l'époxydation contient au moins 5% en poids, le plus souvent au moins 10 % en poids d' H_2O_2 , en particulier au moins 20 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 50% en poids de composé peroxydé, en particulier 40% en poids.

L'oxiranne qui peut être préparé par le procédé selon l'invention est un
15 composé organique comprenant un groupement répondant à la formule générale :



L'oxiranne contient généralement de 3 à 10 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone. Un oxiranne qui peut être préparé de manière avantageuse par le procédé selon l'invention est le 1,2-époxypropane.

Les oléfines qui conviennent bien dans le procédé selon l'invention
20 contiennent généralement de 3 à 10 atomes de carbone et de manière préférée, 3 à 6 atomes de carbone. Le propylène et le butylène conviennent particulièrement. Le propylène est préféré.

Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention contiennent avantageusement une zéolite, à savoir un solide contenant de la silice qui
25 présente une structure cristalline microporeuse. La zéolite est avantageusement exempte d'aluminium. Elle contient de préférence du titane.

La zéolite utilisable dans le procédé selon l'invention peut avoir une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, MCM-41 ou de type zéolite bêta. Les zéolites de type ZSM-5 conviennent bien. Celles présentant une bande
30 d'adsorption infrarouge à environ $950-960\text{ cm}^{-1}$ sont préférées.

Les zéolites qui conviennent particulièrement bien sont les silicalites au titane. Celles répondant à la formule $xTiO_2(1-x)SiO_2$ dans laquelle x est de

0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05 sont performantes. Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1 et présentant une structure cristalline de type ZSM-5, donnent des résultats particulièrement favorables.

Le milieu réactionnel selon l'invention comprend généralement une phase
5 liquide et une phase gazeuse.

Les diluants organiques utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être des dérivés organiques tels que les alcools aliphatiques, contenant de 1 à 4 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple le méthanol. La teneur en diluant de la phase liquide du milieu réactionnel est avantageusement
10 supérieure à 35% en poids, préférablement supérieure à 60%, voire 75%. La teneur en diluant de la phase liquide du milieu réactionnel est toutefois généralement inférieure à 99% en poids, préférablement inférieure 95%.

Dans une variante préférée du procédé selon l'invention, on peut séparer l'oxiranne produit dans le milieu réactionnel par extraction liquide-liquide avec
15 un solvant tel que décrit dans la demande de brevet WO 99/14208 au nom de la demanderesse.

Le procédé selon l'invention peut être continu ou discontinu. S'il est continu, l'oléfine n'ayant pas réagi peut être recyclée vers le réacteur.

Le réacteur dans lequel se déroule le procédé selon l'invention peut être
20 alimenté par une solution provenant directement de l'étape d'extraction aqueuse d'un procédé AO. Dans ce cas, l'installation dans laquelle se déroule le procédé selon l'invention intègre également une installation de fabrication de la solution d' H_2O_2 selon un procédé AO. Une telle installation et un procédé l'utilisant constituent également un objet de la présente invention.

25 Alternativement, la solution peut être stockée et/ou véhiculée avant son alimentation au réacteur, ce qui est le cas des solutions purifiées utilisées à l'heure actuelle.

Dans le procédé selon l'invention, un gaz n'ayant pas d'influence négative sur la réaction d'époxydation peut également être alimenté au réacteur. En effet,
30 dans la demande de brevet WO 99/48883, la demanderesse a trouvé qu'en introduisant un composé gazeux dans le milieu réactionnel à un débit suffisant pour permettre d'entraîner l'oxiranne produit et de le sortir du réacteur en même temps que le composé gazeux, on diminue le temps de contact entre l'oxiranne produit et le milieu réactionnel d'époxydation. On évite ainsi la formation des
35 sous-produits et on augmente la sélectivité de l'époxydation.

Une forme de réalisation avantageuse du procédé selon l'invention consiste à introduire la phase gazeuse dans le réacteur à un débit tel qu'il permet non seulement d'entraîner au moins une partie de l'oxiranne produit mais également de faire circuler la phase liquide dans le réacteur, en particulier lorsque celui-ci
5 est un réacteur de type boucle. Dans ce cas, la phase gazeuse est généralement introduite dans le réacteur à un débit tel que le rapport molaire du débit de cette phase gazeuse au débit d'alimentation de l' H_2O_2 soit d'au moins 5, en particulier d'au moins 8, les valeurs d'au moins 10 étant courantes. Le rapport molaire de ces débits est généralement inférieur ou égal à 100, en particulier à
10 60, les valeurs inférieures ou égales à 40, et même 20, étant courantes.

Dans le procédé selon l'invention on peut utiliser tout type de réacteur, en particulier un réacteur de type boucle. Les réacteurs de type boucle à bullosiphon, dans lesquels la circulation du liquide et aussi éventuellement du catalyseur est obtenue par barbotage d'un gaz dans l'une des branches,
15 conviennent bien. Ce type de réacteur est décrit dans la demande de brevet WO 99/48883 mentionnée ci-dessus.

Dans le procédé selon l'invention il peut s'avérer intéressant de maintenir le pH de la phase liquide lors de la réaction entre l'oléfine et l' H_2O_2 à une valeur d'au moins 4,8, en particulier d'au moins 5. Le pH est avantageusement
20 inférieur ou égal à 6,5, en particulier à 6. De bons résultats sont obtenus lorsque le pH est de 4,8 à 6,5, de préférence de 5 à 6. Le pH de la phase liquide lors de la réaction d'époxydation peut être contrôlé par addition d'une base. Cette base peut être choisie parmi les bases solubles dans l'eau. Il peut s'agir de bases fortes. On peut citer à titre d'exemples de bases fortes NaOH et KOH. Il peut
25 également s'agir de bases faibles. Les bases faibles peuvent être inorganiques. On peut citer à titre d'exemples de bases faibles inorganiques NH_4OH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , KHCO_3 , LiHCO_3 , K_2HPO_4 . Les bases faibles peuvent aussi être organiques. Des bases faibles organiques qui peuvent convenir sont les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides
30 carboxyliques contenant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple l'acétate de sodium. Les bases faibles donnent de bons résultats. Les bases faibles organiques sont préférées. L'acétate de sodium convient particulièrement bien.

Le rapport molaire entre la quantité d'oléfine engagée et la quantité
35 d' H_2O_2 engagée est généralement supérieur ou égal à 0,1, en particulier supérieur ou égal à 1, et de préférence supérieur à 5. Ce rapport molaire est le

plus souvent inférieur ou égal à 100, en particulier inférieur ou égal à 50 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsqu'il est réalisé en continu et en présence d'une zéolite, l' H_2O_2 est généralement mis en œuvre en une quantité
5 d'au moins 0,005 mole par heure et par gramme de zéolite, en particulier, d'au moins 0,01 mole par heure et par gramme de zéolite. La quantité d' H_2O_2 est habituellement inférieure ou égale à 2,5 moles par heure et par gramme de zéolite et, en particulier, inférieure ou égale à 1 mole par heure et par gramme de zéolite. Une préférence est montrée pour une quantité d' H_2O_2 supérieure ou
10 égale à 0,03 mole par heure et par gramme de zéolite et inférieure ou égale à 0,1 mole par heure et par gramme de zéolite.

La réaction entre l'oléfine et l' H_2O_2 peut s'effectuer en présence d'un sel tel qu'un sel de métal ou un sel d'ammonium. Le métal peut être choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux tels que le lithium, le sodium, le potassium, le
15 césium, le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum. Les sels de métaux sont avantageusement les halogénures, les oxydes, les hydroxydes, les carbonates, les sulfates, les phosphates et les sels d'acides organiques tels que les acétates. Les halogénures sont généralement les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures. Une préférence est montrée pour les chlorures. Le sel
20 avantageusement engagé dans le procédé selon la présente invention est de préférence un halogénure de métal alcalin et, avantageusement, du chlorure de sodium. La quantité de sel de métal mise en œuvre est exprimée comme la teneur en ions métalliques ou d'ammonium provenant du sel par rapport à la quantité de catalyseur exprimée en millimoles (mmol) de métal ou d'ammonium par gramme
25 de zéolite. Cette teneur peut être supérieure ou égale à 10^{-4} mmol/g de zéolite et inférieure ou égale à 10 mmol/g de zéolite. Avantageusement, la teneur en sel de métal est supérieure ou égale à 10^{-3} mmol/g de zéolite et inférieure ou égale à 1 mmol/g de zéolite. Une préférence est montrée pour une teneur supérieure ou égale à 10^{-2} mmol/g de zéolite et inférieure ou égale à 0,5 mmol/g de zéolite.

30 La température de la réaction entre l'oléfine et l' H_2O_2 est avantageusement supérieure à 35 °C pour remédier à la désactivation progressive du catalyseur. Il est avantageux de réaliser la réaction à une température supérieure ou égale à 40°C et de préférence supérieure ou égale à 45°C. Une température supérieure ou égale à 50°C est tout particulièrement préférée. Toutefois, la température de
35 réaction est généralement inférieure à 100 °C et de préférence, inférieure à 80°C.

La température à laquelle l'oléfine réagit avec l'H₂O₂ est généralement comprise entre 40°C et 100°C, et de préférence comprise entre 45°C et 80°C.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction entre l'oléfine et l'H₂O₂ peut avoir lieu à pression atmosphérique. Elle peut également se dérouler sous
5 pression. Généralement, cette pression n'excède pas 40 bar. Une pression de 20 bar convient bien en pratique.

Selon une variante particulièrement avantageuse du procédé selon l'invention on fait réagir l'oléfine avec le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur et du diluant organique dans un réacteur en phase liquide qui est
10 alimenté en peroxyde d'hydrogène et en diluant organique ainsi que par un fluide comprenant l'oléfine et au moins 10% en volume d'alcane(s). De préférence, la teneur en alcane dans le fluide est supérieure à 10% en volume.

Cette variante est avantageuse car elle valorise les différentes sources d'oléfines non épurées en alcanes en les utilisant pour fabriquer des oxirannes, et
15 car elle permet de réduire, de manière surprenante, lors d'une réaction d'oxydation d'un alcane avec un peroxyde d'hydrogène, la production d'alcool et de cétone en présence d'une oléfine, et ce même en tenant compte du facteur de dilution. En conséquence, le danger de précipitation de peroxydes explosifs est nettement moindre que ce que laissait prévoir la théorie et peut de ce fait être
20 géré aisément dans une installation de taille industrielle.

Un des avantages essentiel de la variante avantageuse réside dans l'alimentation d'un fluide contenant au moins 10% en volume d'un ou de plusieurs alcane(s) au réacteur. La teneur en alcane(s) de ce fluide peut dans certains cas être au moins égale à 20% en volume, voire 30%. Des fluides
25 contenant au moins 50% en volume d'alcane(s) peuvent également être utilisés. Il est par contre déconseillé d'utiliser des fluides contenant plus de 95% en volume d'alcane(s), et il est même préférable d'utiliser des fluides ne contenant pas plus de 85% d'alcane(s).

Le fluide contient habituellement plus de 50% en volume d'oléfine, en particulier au moins 60% en volume, et de préférence au moins 70% en volume.
30 La quantité d'hydrogène introduite dans le réacteur d'époxydation est le plus souvent inférieure à 5% du volume du fluide, et de préférence égale à 0%. La quantité d'oxygène introduite dans le réacteur d'époxydation est généralement inférieure à 10% du volume du fluide.

35 Le ou les alcanes contenus dans le fluide selon la présente invention contiennent généralement de 3 à 10 atomes de carbone et de manière préférée, 3

à 6 atomes de carbone. De préférence, l'alcane est linéaire et ne contient en particulier pas de substituants aromatiques. Dans le cas où l'oléfine selon l'invention est le propylène, le ou les alcanes sont majoritairement constitués de propane. De préférence, l'alcane n'est pas utilisé comme diluant organique de la
5 réaction d'époxydation et est différent du diluant organique.

Le procédé selon la variante avantageuse peut être continu ou discontinu. S'il est continu, le fluide peut être recyclé vers le réacteur après la réaction entre l'oléfine et le peroxydé d'hydrogène.

Dans un premier cas de la variante avantageuse du procédé selon
10 l'invention, le procédé est continu et le fluide alimenté au réacteur lors du démarrage du procédé contient moins de 10% en volume d'alcane(s). Au cours du procédé, le fluide est recyclé vers le réacteur après la réaction entre l'oléfine et le peroxydé d'hydrogène de manière à ce que le fluide recyclé soit progressivement enrichi en alcane. La teneur en alcane dans le fluide atteint alors
15 une valeur d'au moins 10% en volume.

Dans un deuxième cas de la variante avantageuse du procédé selon l'invention, celui-ci est continu ou discontinu et le fluide alimenté au réacteur lors du démarrage du procédé contient déjà au moins 10% en volume d'alcane(s).

De préférence, le fluide (comprenant l'oléfine et le ou les alcanes) qui est
20 alimenté au réacteur est un gaz. Dans ce cas, une forme particulière de réalisation de la variante avantageuse du procédé selon l'invention consiste à introduire ce gaz dans le réacteur à un débit tel qu'il permet non seulement d'entraîner au moins une partie de l'oxiranne produit mais également de faire circuler la phase liquide dans le réacteur, en particulier lorsque celui-ci est un réacteur de type
25 boucle. Dans ce cas, le gaz est généralement introduit dans le réacteur à un débit tel que le rapport molaire du débit de ce gaz au débit d'alimentation du composé peroxydé soit d'au moins 5, en particulier d'au moins 8, les valeurs d'au moins 10 étant courantes. Le rapport molaire de ces débits est généralement inférieur ou égal à 100, en particulier à 60, les valeurs inférieures ou égales à 40, et même 20,
30 étant courantes.

Dans la variante avantageuse du procédé selon l'invention, lorsqu'il est réalisé en continu, une préférence est montrée pour une quantité de peroxyde d'hydrogène supérieure ou égale à 0.03 mole par heure et par gramme de zéolite et inférieure ou égale à 0,25 mole par heure et par gramme de zéolite.

Dans la variante avantageuse du procédé selon l'invention, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contient le plus souvent au maximum 70 % en poids de composé peroxydé, en particulier 50 % en poids.

5 L'invention concerne aussi un autre procédé de fabrication d'un oxiranne selon lequel on fait réagir dans un réacteur en phase liquide une oléfine avec le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur et d'un diluant organique dans lequel le réacteur est alimenté en peroxyde d'hydrogène et en diluant organique ainsi que par un fluide comprenant l'oléfine et au moins 10% en volume d'alcane(s).

10 Cet autre procédé de l'invention correspond à la variante avantageuse décrite plus haut lorsqu'elle est opérée en tant que telle sans être combinée au premier procédé de l'invention qui met en oeuvre une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène obtenue par extraction avec de l'eau substantiellement pure du mélange issu de l'oxydation d'au moins une alkylanthrahydroquinone, sans traitement ultérieur de lavage et/ou de purification.

15 Les conditions dans lesquelles cet autre procédé peut être réalisé sont identiques à celles du premier procédé à l'exception de la mise en oeuvre d'une solution brute de peroxyde d'hydrogène.

Exemples 1 (selon l'invention) et 2C (comparatif)

20 Un réacteur continu contenant 5.25 g de TS-1 est maintenu à 35°C à pression atmosphérique et alimenté par 0.57 mol d'H₂O₂/h. introduite à l'état de solution aqueuse à 40 % poids, par 475 ml de méthanol/h ainsi que par 250 lN/l (soit 11.2 mol/h) de propylène. Les phases liquides et gazeuses sortantes sont analysées pour déterminer les proportions des différents produits organiques
25 ainsi que le taux de conversion de l'H₂O₂.

Le tableau ci-dessous reprend les résultats obtenus à l'issue d'essais au départ d'un catalyseur TS-1 frais préparé suivant les recettes connues dans la littérature.

Exemple n°	1 (invention)	2C (comparaison)
	H ₂ O ₂ brute d'extraction	H ₂ O ₂ épurée
Taux de conversion de l'H ₂ O ₂ après 2 h de marche	76.7	76.0
Idem après 6 h	54	53
Sélectivité* après 6 h	90.5	85.4

- * la sélectivité est exprimée par le rapport mol/mol OP(oxyde de propylène) formé/total de produits organiques formés

On observe, comme connu, une perte progressive de l'activité du catalyseur qui n'est pas affectée par la qualité d' H_2O_2 mise en œuvre. Seule la sélectivité est favorablement influencée en présence de l' H_2O_2 brute.

Il convient de noter les teneurs respectives en anions et cations de ces solutions d' H_2O_2 :

Teneur en mg/l	H_2O_2 brute	H_2O_2 épurée
Na	26	2.3
autres cations (hors H^+)	<0.3	<0.3
NO_3	34	3.7
Phosphates exprimés en P	28	1.4
TOC	172	69

Exemples 3 (selon l'invention) et 4C (comparatif)

- 5 Le tableau suivant reprend des essais en tout point semblables à des exemples 1 et 2C, lors d'un cycle suivant à l'issue de la régénération du catalyseur. Cette régénération est obtenue par passage d'air chauffé à 300°C pendant 7h sur le catalyseur.

Exemple n°	3 (invention)	4 C (comparaison)
	H_2O_2 brute	H_2O_2 épurée
Taux de conversion de l' H_2O_2 après 2 h de marche	75.4	75.6
Idem après 6 h	53.5	54.3
Sélectivité** après 6 h	91.1	85.7

On confirme que les activités sont, à la précision des mesures près, restées identiques et que l'écart de sélectivité se maintient.

10 Exemples 5C (comparatif) et 6 (selon l'invention)

- Une solution de synthèse d' H_2O_2 obtenue après oxydation d'une navette de quinones/hydroquinones a été extraite à l'aide d'un mélange méthanol/eau à 52 % poids de méthanol. Cet extrait aqueux a ensuite été utilisé dans un essai d'époxydation du propylène (exemple 5C) et les performances obtenues ont été comparées à celle d'un essai similaire effectué avec de l' H_2O_2 brute 40 % poids
- 15

dans l'eau, provenant de l'extraction de la même navette avec de l'eau substantiellement pure (exemple 6). Cette navette contient 11.8 g/kg d' H_2O_2 .

L'extraction avec le mélange eau/alcool a été effectuée en 4 étapes :

Une 1ère extraction a été effectuée en traitant 14331 g de navette (contenant
5 169.1 g d' H_2O_2 au total) par 1511 g du mélange méthanol/eau. La phase méthanol-eau est plus dense que la solution organique de départ et décante relativement rapidement (en 15 min environ) pour donner 1085 g d'extrait. Sa concentration en H_2O_2 déterminée par iodométrie est égale à 3.18 mol H_2O_2 /kg, ce qui correspond à 3.45 mol ou 117.4 g d' H_2O_2 (= 69 % du total présent).

10 Une 2e extraction a été effectuée avec 1522 g du même mélange méthanol/eau. La séparation est moins évidente. La décantation est assez lente : plus d'1 h est nécessaire pour pouvoir procéder à la séparation des phases. Contrairement à la 1ère extraction, la phase méthanol-eau est cette fois la moins dense et consiste en 1215 g d'extrait. Sa concentration en H_2O_2 est égale à
15 0.833 mol/kg, ce qui équivaut à 1.012 mol ou 34.4 g d' H_2O_2 . On a donc récupéré en deux extractions 90 % de l' H_2O_2 total.

Une 3e extraction a été effectuée avec 1511 g du même mélange méthanol/eau. Même difficulté de séparation, avec récupération d'environ 1446 g de phase méthanol-eau. Sa concentration en H_2O_2 est égale à
20 0.244 mol/kg, ce qui équivaut à 0.353 mol ou 12.0 g d' H_2O_2 (soit en 3 extractions, 96.9 % de l' H_2O_2 total).

Enfin, une 4e extraction a été effectuée avec 1517 g du même mélange méthanol/eau. Même difficulté de séparation, avec récupération d'environ 1497 g de phase méthanol-eau. Sa concentration en H_2O_2 est égale à
25 0.071 mol/kg, ce qui équivaut à 0.106 mol ou 3.6 g d' H_2O_2 (soit en 4 extractions, 99.0 % de l' H_2O_2 total).

Les 4 extraits ont ensuite été mélangés, ce qui conduit à une solution méthanol/eau à 0.94 mol H_2O_2 /kg (effectivement vérifié par titrage). La teneur en méthanol déterminée par CPV est voisine de 437 g/kg.

30 La teneur en quinones "utiles"(= pouvant servir à produire de l' H_2O_2) perdue dans cette phase est de 0.020 g/kg d'extrait.

Il y a par ailleurs manifestement passage d'une partie du méthanol dans la navette de quinones, ainsi que le démontrent les écarts entre les poids des mélanges méthanol/eau mis en oeuvre et ceux des extraits recueillis (en
35 particulier pour les 1ère et 2e extractions). La teneur en méthanol de la navette de quinones, déterminée par CPV, est effectivement voisine de 6.0 % poids.

Les essais d'époxydation du propylène (Pe) ont été effectués dans une installation de type bullosiphon dans les conditions suivantes : T : 55 °C; débit de Pe : 75 lN/h; H₂O₂ : 0.17 mol H₂O₂/h; concentration en H₂O₂ dans la boucle à conversion nulle : 1.0 mol/kg; catalyseur : 0.53 g de TS-1.

- 5 En ce qui concerne l'exemple 5, l'introduction du seul mélange des quatre extraits méthanol/eau contenant l' H₂O₂ dans l'installation de type bullosiphon conduirait, suite au stripping, à un milieu "pauvre" en méthanol (conc. < 440 g/kg). Dès lors, un complément de méthanol a été rajouté de manière à maintenir sa concentration dans la boucle à \approx 440 g/kg, ce qui
- 10 correspond à la teneur en méthanol de l'essai de référence à l' H₂O₂ brute (exemple 6).

Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

	Taux de conversion de l' H ₂ O ₂ (%)								
	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	24 h	25 h	26 h
Ex. 5C	30.4	20.7	18.6	15.3	12.6	10.4	8.7	8.4	8.1
Ex. 6	33.3	25.5	24.4	20.4	20.1	19.6	17.5	18.4	17.2

Exemples 7 à 9

- De l'oxyde de propylène a été fabriqué dans un réacteur bullosiphon tel
- 15 que décrit dans la demande WO 99/48883, par réaction entre du propylène et du peroxyde d'hydrogène en présence de méthanol et de catalyseur TS-1 mis en oeuvre sous la forme de billes de 0,5 mm de diamètre.

- Les essais ont été réalisés à une température de 55 °C, avec une alimentation continue en peroxyde d'hydrogène à un débit de 0.17 mol/h. Le
- 20 débit total de gaz est 75 lN/h (soit 3,3 mol/h). La concentration initiale en H₂O₂ dans la boucle à conversion nulle était de 1.5 mol/kg. la quantité de catalyseur mise en oeuvre est de 4.5g de billes contenant 1.5g de TS-1.

- Dans l'exemple 1, on a utilisé un mélange à 75% de propylène "polymer grade" (98% de propylène et 0.3% de propane) et 25% de propane (% molaires);
- 25 dans l'exemple 2, on a utilisé 100% de propylène "polymer grade" et dans l'exemple 3, on a utilisé un mélange à 75% de propylène "polymer grade" et 25% d'azote.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous.

- La sélectivité en oxyde de propylène est donnée par le rapport molaire,
- 30 exprimé en pourcent, entre la quantité d'oxyde de propylène obtenue divisée par la somme de tous les produits organiques en C3 formés.

- 15 -

	Taux de conv. H ₂ O ₂ (%)			Sélectivité
	5h	6h	7h	5h
Exemple 7	57.4	55.3	52.6	85.8
Exemple 8	67.2	64.0	61.7	84.5
Exemple 9	59.1	53.3	51.2	85.9

La production d'isopropanol mesurée après 5h est de 0.007 mmol/h pour l'exemple 1. Il n'y a pas de trace décelable d'isopropanol dans les essais 2 et 3.

Exemple 10

- 5 Un essai dans des conditions identiques à celles des exemples 7 à 9 ci-dessus a été effectué avec du propane pur. La production d'isopropanol mesurée après 5h est de 0.11 mmol/h, soit un facteur 16 par rapport à l'exemple 1. Il y a également formation de 0.04 mmol/h d'acétone. La conversion d'H₂O₂ est très faible, soit 1% après 5h.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur et d'un diluant organique, selon lequel le peroxyde d'hydrogène est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène obtenue par extraction avec de l'eau substantiellement pure du mélange issu de l'oxydation d'au moins une alkylanthrahydroquinone, sans traitement ultérieur de lavage et/ou de purification.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'oxiranne est le 1.2-époxypropane et l'oléfine est le propylène.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'eau d'extraction contient moins de 3% en poids en diluants organiques, en particulier d'alcool(s).
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution d' H_2O_2 obtenue par extraction contient au moins 0.001 g/l et pas plus de 10 g/l d'impuretés organiques exprimées en COT.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution d' H_2O_2 obtenue par extraction contient des cations métalliques (tel que des métaux alcalins ou alcalino-terreux, comme le sodium) et des anions (tels que les phosphates, nitrates) en des teneurs supérieures ou égales à 0.01 g/l et inférieures ou égales à 10 g/l.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution d' H_2O_2 obtenue par extraction comprend au moins 5% en poids et au maximum 50% en poids de peroxyde d'hydrogène.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur est du silicalite au titane, de préférence de type TS-1 présentant une structure cristalline de type ZSM-5, et le diluant est le méthanol.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le milieu réactionnel comprend une phase liquide et une phase gazeuse, et dans lequel la teneur en diluant organique de la phase liquide est supérieure à 35% en poids.

- 17 -

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes selon lequel on fait réagir dans un réacteur en phase liquide l'oléfine avec le peroxydé d'hydrogène en présence du catalyseur et du diluant organique, dans lequel le réacteur est alimenté en peroxydé d'hydrogène et en diluant ainsi que par un
5 fluide comprenant l'oléfine et au moins 10% en volume d'alcane(s).

10 - Procédé selon la revendication 9, dans lequel la teneur en alcane(s) du fluide est au moins égale à 20% en volume, de préférence 30%.

11 - Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel la teneur en alcane(s) du fluide est inférieure ou égale à 95% en volume, de préférence
10 inférieure ou égale à 85%.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, qui est un procédé continu dans lequel le fluide alimenté au réacteur lors du démarrage du procédé contient moins de 10% en volume d'alcane(s) mais suite à son recyclage vers le réacteur après la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé, il
15 s'enrichit progressivement en alcane(s) jusqu'à atteindre une valeur d'au moins 10% en volume.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans lequel le fluide qui alimente le réacteur lors du démarrage du procédé contient au moins 10% en volume d'alcane(s).

20 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, dans lequel le réacteur est un réacteur boucle, le fluide comprenant l'oléfine et le ou les alcanes est un gaz et le rapport molaire du débit de ce gaz au débit d'alimentation du composé peroxydé est supérieur ou égal à 5, de préférence supérieur ou égal à 10.

25 15 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, dans lequel l'oxiranne est le 1,2-époxypropane, l'oléfine est le propylène, l'alcane est le propane.

30 16 - Installation permettant la mise en oeuvre d'un procédé selon les revendications 1 à 15, qui intègre une installation de fabrication de la solution d'H₂O₂ selon un procédé AO.

- 18 -

17 – Procédé intégré de fabrication d' H_2O_2 selon un procédé AO et de fabrication d'oxiranne par réaction entre une oléfine et l' H_2O_2 , utilisant l'installation selon la revendication 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D301/12 C07D303/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 23 611 A (BASF AG) 18 December 1997 (1997-12-18) column 3, line 36-43,53 ---	1,16
A	EP 0 549 013 A (ENIRICERCHE SPA) 30 June 1993 (1993-06-30) the whole document ---	1
A	EP 0 709 339 A (ARCO CHEM TECH) 1 May 1996 (1996-05-01) page 3, line 26-31 ---	1
A	EP 0 819 683 A (ENICHEM SPA) 21 January 1998 (1998-01-21) the whole document ---	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 May 2001

Date of mailing of the international search report

16/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goss, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00976

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 526 945 A (ENIRICERCH SPA)</p> <p>10 February 1993 (1993-02-10)</p> <p>column 3, line 14-25</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00976

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19623611 A	18-12-1997	AU 3093297 A WO 9747614 A	07-01-1998 18-12-1997
EP 0549013 A	30-06-1993	IT 1252092 B IT 1252096 B AT 140454 T DE 69212293 D DE 69212293 T DK 549013 T ES 2089378 T GR 3020875 T US 5252758 A	01-06-1995 01-06-1995 15-08-1996 22-08-1996 20-02-1997 14-10-1996 01-10-1996 30-11-1996 12-10-1993
EP 0709339 A	01-05-1996	US 5540906 A US 5463090 A AT 179396 T DE 69509339 D DE 69509339 T ES 2130540 T US 5581000 A	30-07-1996 31-10-1995 15-05-1999 02-06-1999 02-09-1999 01-07-1999 03-12-1996
EP 0819683 A	21-01-1998	IT MI961500 A CN 1171399 A US 5817842 A	19-01-1998 28-01-1998 06-10-1998
EP 0526945 A	10-02-1993	IT 1250756 B AT 122667 T DE 69202532 D DE 69202532 T DK 526945 T ES 2072089 T US 5221795 A	21-04-1995 15-06-1995 22-06-1995 14-09-1995 17-07-1995 01-07-1995 22-06-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. le Internationale No

PCT/EP 01/00976

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07D301/12 C07D303/04

Selon la classification Internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 196 23 611 A (BASF AG) 18 décembre 1997 (1997-12-18) colonne 3, ligne 36-43,53 ----	1, 16
A	EP 0 549 013 A (ENIRICERCH SPA) 30 juin 1993 (1993-06-30) le document en entier ----	1
A	EP 0 709 339 A (ARCO CHEM TECH) 1 mai 1996 (1996-05-01) page 3, ligne 26-31 ----	1
A	EP 0 819 683 A (ENICHEM SPA) 21 janvier 1998 (1998-01-21) le document en entier ----	1
	----- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 mai 2001

Date d'édition du présent rapport de recherche internationale

16/05/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Goss, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. e Internationale No

PCT/EP 01/00976

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 526 945 A (ENIRICERCH SPA)</p> <p>10 février 1993 (1993-02-10)</p> <p>colonne 3, ligne 14-25</p> <p>-----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. le Internationale No

PCT/EP 01/00976

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19623611 A	18-12-1997	AU 3093297 A WO 9747614 A	07-01-1998 18-12-1997
EP 0549013 A	30-06-1993	IT 1252092 B IT 1252096 B AT 140454 T DE 69212293 D DE 69212293 T DK 549013 T ES 2089378 T GR 3020875 T US 5252758 A	01-06-1995 01-06-1995 15-08-1996 22-08-1996 20-02-1997 14-10-1996 01-10-1996 30-11-1996 12-10-1993
EP 0709339 A	01-05-1996	US 5540906 A US 5463090 A AT 179396 T DE 69509339 D DE 69509339 T ES 2130540 T US 5581000 A	30-07-1996 31-10-1995 15-05-1999 02-06-1999 02-09-1999 01-07-1999 03-12-1996
EP 0819683 A	21-01-1998	IT MI961500 A CN 1171399 A US 5817842 A	19-01-1998 28-01-1998 06-10-1998
EP 0526945 A	10-02-1993	IT 1250756 B AT 122667 T DE 69202532 D DE 69202532 T DK 526945 T ES 2072089 T US 5221795 A	21-04-1995 15-06-1995 22-06-1995 14-09-1995 17-07-1995 01-07-1995 22-06-1993